

## HONEYCOMB CERAMIC STRUCTURE

Patent Number: JP8012460  
Publication date: 1996-01-16  
Inventor(s): YAMAMOTO OSAMU  
Applicant(s): OSAMU YAMAMOTO; others: 02  
Requested Patent: ☒ JP8012460  
Application Number: JP19940162893 19940622  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C04B38/00; B01D53/86; B01J35/04; F01N3/28  
EC Classification:  
Equivalents: --

### Abstract

**PURPOSE:** To obtain a honeycomb ceramic structure having high thermal shock resistance, capable of being constituted in any dimension and in a large size by laminating honeycomb ceramic modules of a fixed shape in the axial direction of their open cells.

**CONSTITUTION:** This honeycomb ceramic structure 1 is constituted by laminating plural honeycomb ceramic modules 2 (cell walls 4) having fixed open cells 3 and fixed thickness in the axial direction of the open cells 3. The honeycomb ceramic modules 2 are generally a laminar or disklike shape. The honeycomb ceramic modules 2 have preferably  $\geq 10$  cm longer diameter L in the cross direction of the open cells 3,  $\geq 1$  mm thickness T in the axial direction of the open cells 3 and  $\leq 0.5T/L$ . A layer material for shock absorption having open cells is preferably arranged between the honeycomb ceramic modules 2 and/or the end face of the honeycomb ceramic structure 1 so as to absorb at least one of mechanical and/or thermal stress.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-12460

(43) 公開日 平成8年(1996)1月16日

(51) Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 38/00	3 0 3 Z			
B 0 1 D 53/86				
B 0 1 J 35/04	3 0 1 J			
-F 0 1 N 3/28	3 0 1 G			

B 0 1 D 53/ 36 C  
審査請求 未請求 請求項の数15 F D (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平6-162893

(22) 出願日 平成6年(1994)6月22日

(71) 出願人 594060048

山本 修

愛知県犬山市字大門4の1

(71) 出願人 594066110

株式会社富士エンタープライズ

愛知県犬山市大字羽黒字古市場38番地

(71) 出願人 591221813

丸美陶料株式会社

岐阜県土岐市鶴里町柿野505番地の1

(72) 発明者 山本 修

愛知県犬山市字大門4の1

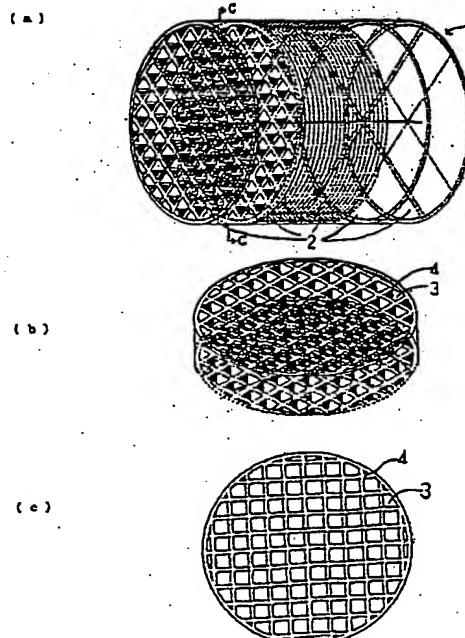
(74) 代理人 弁理士 加藤 朝道

(54) 【発明の名称】 ハニカム状セラミック構造体

(57) 【要約】

【目的】 熱衝撃に強く、任意の寸法に構成でき、大型にもできるハニカム状セラミック構造体を提供することを課題とする。その用途として、例えば具体的には触媒効率の高い触媒担体、化学反応用触媒担体、排ガス処理装置、バイオリアクター、排水浄化装置、飲料水浄化装置、特に自動車用排ガス触媒担体として使用可能なものを提供する。

【構成】 所定の開孔セルを備え所定厚みのハニカム状セラミックモジュールを複数、開孔セルの軸方向が連通するように、開孔セルの軸方向に積層して所定厚みの前記ハニカム状セラミックモジュールを複数配設して成るハニカム状セラミック構造体。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】所定の開孔セルを備え所定厚みのハニカム状セラミックモジュールを複数、開孔セルの軸方向が連通するように、開孔セルの軸方向に積層して所定厚みの前記ハニカム状セラミックモジュールを複数配設して成るハニカム状セラミック構造体。

【請求項2】前記ハニカム状セラミックモジュールが、板状又はディスク状であることを特徴とする請求項1に記載のハニカム状セラミック構造体。

【請求項3】前記ハニカム状セラミックモジュールの開孔セルの横断方向の長径 $L$ が10cm以上、開孔セルの軸方向の厚み $T$ が1mm以上、厚み/長径比の $T/L$ が0.5以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載のハニカム状セラミック構造体。

【請求項4】前記ハニカム状セラミックモジュールの少なくとも一つが、他のモジュールと、異なる形態であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のハニカム状セラミック構造体。

【請求項5】前記連通している開孔セルが、略ラセン状の流体通路を形成していることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のハニカム状セラミック構造体。

【請求項6】前記各ハニカム状セラミックモジュールの開孔セル横断面が円形かつ互いに同一で、前記各ハニカム状セラミックモジュールを、前記開孔セル横断面の中心を軸として互いに回転あるいは互い違いに積層して、前記連通している開孔セルが、略ラセン状の流体通路を形成していることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のハニカム状セラミック構造体。

【請求項7】前記ハニカム状セラミックモジュールの間又は/及びハニカム状セラミック構造体の端面に、少なくとも一つの機械的又は/及び熱的応力を吸収するように、開孔セルを有する衝撃吸収用層材が配設されていることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のハニカム状セラミック構造体。

【請求項8】前記ハニカム状セラミック構造体が、触媒担体であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のハニカム状セラミック構造体。

【請求項9】前記ハニカム状セラミックモジュールの少なくとも一つが、他のモジュールと、異なる触媒を担持していることを特徴とする請求項8に記載のハニカム状セラミック構造体。

【請求項10】前記各ハニカム状セラミックモジュールが、酸化触媒担体、還元触媒担体及び微粒子吸着性多孔質の一種以上であることを特徴とする請求項8又は9に記載のハニカム状セラミック構造体。

【請求項11】前記ハニカム状セラミック構造体が、自動車排ガス用触媒担体であることを特徴とする請求項8～10のいずれかに記載のハニカム状セラミック構造体。

【請求項12】前記ハニカム状セラミックモジュールの

少なくとも一つが、他のモジュールと、異なるセラミック質よりなることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載のハニカム状セラミック構造体。

【請求項13】セラミック原料と有機質繊維を主成分とする原料から焼成されることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載のハニカム状セラミック構造体。

【請求項14】セラミック原料と無機質繊維を主成分とする原料から焼成されることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載のハニカム状セラミック構造体。

【請求項15】前記ハニカム状セラミック構造体の外周面が金属からなるシート状体膜あるいは管状体で包まれていることを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載のハニカム状セラミック構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ハニカム状セラミック構造体に関して、特に耐熱衝撃に優れ、触媒担体としての使用に適している。圧力損失が少ないことが大きな特長であり、エンジン等の馬力損失が少ない。また、構造上消音効果が大きく、環境面にも優れている。

【0002】

【従来の技術】ハニカム状セラミック構造体は、比表面積が大きく、貫通孔を通し流体を流動させることができるため、自動車用触媒担体（排ガス浄化装置）や化学反応触媒担体として使用されてきた。

【0003】とりわけ耐熱衝撃性の強い材質、組織が要求される自動車用触媒担体の分野では、コーディエライトを押し出成形によって結晶配向させてハニカム状セラミック構造体としていた。

【0004】ハニカム状セラミック構造体及び製造方法としては、押し出成形の他に、特開昭48-66112号では、平板なセラミックシート（セラミック素材シート）を凹凸加工し、凹凸シートをセル（凹凸部）の周方向（断面がハニカムをなす面に平行な方向）に積層又は巻き込んで焼成し、開孔セルを備えるハニカム状セラミック構造体としていた。

【0005】また、同じく特開昭48-66112号では、断面がハニカムを成す面に平行な方向で、開孔セルを形成する長い管状のパイプを複数、平板なセラミックシート（セラミック素材シート）に巻き込んで焼成し、開孔セルを備えるハニカム状セラミック構造体としていた。

【0006】特開昭57-179060号においては、外部に通じる多数の内部連通空間を形成する3次元網目構造を有する多孔質セラミック構造体において、可塑性を有する状態で前記構造体の両端よりロッドによって、単独及び相互に構造体を貫通しない穴をあけて、この穴と3次元網目構造により開孔（連通）セルを有するセラミック構造体を製造していた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、押出成形では、得られる構造体の大きさに限界があった。例えば開孔セルの軸方向に肉厚な構造は成形材料の流動性が低下するために押出成形が困難であり、また大きな直径の構造体を得るためには併せて金型も大きくしなければならなかった。実際、10～15 cmの外径が限度であった。

【0008】さらに、押出成形装置の設備投資金額が大きく、成形製品の歩留りが悪く、原料ロスが多いという問題点を抱えていた。

【0009】また、使用時開孔セルの軸方向に長い（肉厚）構造は、例えば自動車用排ガス用触媒担体として用いる場合には、特に始動時、局所的に急激な温度上昇が生じ、特に排ガス入口と出口では大きな温度差が生じ、熱衝撃が大きかった。そのため、構造体の大きさに制限があった。

【0010】また、製造工程中、所定の可塑性を有する状態でのハニカム構造形成工程では、自己保持力の限界や成形圧力により、さらにセラミック焼結時にも、大径または長径の構造体は熱応力によりひび、割れ又は破壊が生じ易く、しかも大きな焼成収縮による変形による製品歩留まりの低下のため、大型のハニカム状セラミック構造体を製造することは困難であった。

【0011】また、触媒担体としても従来のハニカム状セラミック構造体は、全体が一つの構造体よりなっているので、異なる触媒を担持することは困難であり、そのためには部分的なマスキング等の複雑な工程を必要としていた。

【0012】特に、自動車排ガス用触媒担体は、性質の異なる機能（酸化、還元、及び微粒子吸着）を果たす必要がある。そのため例えば3元（3 way）触媒を用いて、しかもエンジンの燃焼条件や触媒担体の温度を精密に制御しなければ、所定の排ガス除去性能を発揮しなかった。しかし、始動時や高負荷時、又は外部気温によって前記の条件は変化するので、あらゆる運転条件で全ての種類の有害物質を除去することは、所定の技術的、空間的、時間的及びコストの制限の下では実際的には不可能であった。特にディーゼル機関、しかも大型エンジン用の排気ガス浄化装置に関しては、現在でもその技術的解決の目的は立っていないが、その解決は環境保全上、緊急の課題となっている。

【0013】本発明は第1に、熱衝撃に強く、任意の寸法に構成でき、大型にもできるハニカム状セラミック構造体を提供することを課題とする。その用途として、例えば具体的には触媒効率の高い触媒担体、化学反应用触媒担体、排ガス処理装置、バイオリクター、排水浄化装置、飲料水浄化装置、特に自動車用排ガス触媒担体として使用可能なものを提供することを目的とする。

【0014】本発明は第2に、一つの構造体中に複数の機能を備えさせることを課題とする。

【0015】本発明は第3に、触媒反応等の化学反応効率、又は熱交換効率が高い開孔セル構造、又は原料から焼成されるハニカム状セラミック構造体を提供することを課題とする。

【0016】本発明は第4に、ハニカム成形時及び焼成時に、割れやひび等の欠陥発生が減少するような、即ち製造時の歩留まり向上が可能なハニカム状セラミック構造体の構造を提供することを課題とする。本発明は第5に、大型バス、大型トラック、鉄道、発電、船舶等のディーゼル機関にも、特に大型エンジンにも適用可能な排気が浄化装置に用いるためのハニカム状セラミック構造体を提供することを課題とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的、課題の少なくとも一つを達成するものであり、本発明の第1の視点においては、所定の開孔セルを備え所定厚みのハニカム状セラミックモジュールを複数、開孔セルの軸方向が連通するように、開孔セルの軸方向に積層して所定厚みの前記ハニカム状セラミックモジュールを複数配設して成るハニカム状セラミック構造体である（請求項1）。

【0018】所定の開孔セルとは、開孔セルの数、開孔径、開孔セル断面方向面積あたりの開孔面積、セル壁とセルの長さ又は面積の比、さらに開孔セルの軸方向の形態がラセン状、ジグザク状、階段状、テーパ状などの立体的形態が異なるものを含む。

【0019】所定厚みのモジュールとは、厚さの異なるモジュールを積層する場合を含む。

【0020】

【好適な手段】第2の好適な手段は、前記ハニカム状セラミックモジュールが、板状又はディスク状であることを特徴とする第1の手段に記載のハニカム状セラミック構造体である（請求項2）。

【0021】第3の好適な手段は、大型で薄厚なハニカム状セラミック構造体であり、ハニカム状セラミックモジュールの開孔セルの横断方向の長径Lが10 cm以上、開孔セルの軸方向の厚みTが1 mm以上、厚み/長径比のT/Lが0.5以下であることを特徴とする第1又第2の手段に記載のハニカム状セラミック構造体である（請求項3）。

【0022】第4の好適な手段は、他のモジュールとは、モジュールの開孔セルの軸方向の厚さ、モジュールの外径、開孔セルの形態等において異なるモジュールを有する第1～3の手段のいずれかの手段に記載のハニカム状セラミック構造体であるハニカム状セラミック構造体である（請求項4）。

【0023】第5の好適な手段は、連通する開孔セルが略ラセン状の流体通路を形成していることを特徴とする第1～4のいずれかの手段に記載のハニカム状セラミック構造体である（請求項5）。略ラセン状とは、階段

状、又はジグザク状に流路が形成されている場合を含む。また、連通する開孔セルを通過する流体が略ラセン状の流れを形成すればよく、必ずしも連通する開孔セル自体が略ラセン状である必要はない。

【0024】第6の好適な手段は、開孔セル断面形状が円で互いに同一なハニカム状セラミックモジュールを同軸上で開孔セル断面の周方向に回転あるいは互い違いに積層して、連通する開孔セルが略ラセン状の流体通路を形成していることを特徴とする第1～5のいずれかの手段に記載のハニカム状セラミック構造体である（請求項6）。

【0025】第7の好適な手段は、モジュール間又は構造体端部に、衝撃吸収用層材を結合させたことを特徴とする第1～6のいずれかの手段に記載のハニカム状セラミック構造体である。結合の方法は、例えば、浸漬、吹付、溶着、溶接、接着、焼成、嵌合等である。衝撃吸収層材は、板ばね、皿ばね、コイルばね、ゴム等の通常の弾性部材の他、上記バネ形状、平板状（層状）、又はブロック形状等の金属、半金属（シリコン等）、又は合金でもよい（請求項7）。

【0026】第8の好適な手段は、本発明の構造体を触媒担体とすることを特徴とする第1～7のいずれかの手段に記載のハニカム状セラミック構造体である（請求項8）。

【0027】第9の好適な手段は、あるモジュールが他のモジュールと異なる触媒を担持して、異なる機能を発揮することを特徴とする第8の手段に記載のハニカム状セラミック構造体である（請求項9）。

【0028】第10の好適な手段は、第9の手段において、特に、酸化、還元、及び微粒子吸着及び分解作用を仲介する各触媒が、少なくとも1種類は構造体を成すモジュール中に担持されていることを特徴とする第8又は9の手段に記載のハニカム状セラミック構造体である（請求項9）。なお、上記三作用をすべて行なうような、例えば3元触媒担体であるモジュールも、本手段の範囲に含まれる。

【0029】第11の好適な手段は、特に熱衝撃及び機械的衝撃の激しい自動車排ガス用触媒担体であることを特徴とする第8～10のいずれかの手段に記載のハニカム状セラミック構造体である（請求項11）。

【0030】第12の好適な手段は、モジュールが異なるセラミック質よりなることを特徴とする第1～11のいずれかの手段に記載のハニカム状セラミック構造体である（請求項12）。例えば、コーディエライトとアルミナである。さらに、同一成分でも、組織又は結晶構造が異なる場合も含む。

【0031】第13の好適な手段は、焼成された構造体の原料がセラミックと有機質繊維を主成分とすることを特徴とする第1～12のいずれかの手段に記載のハニカム状セラミック構造体である（請求項13）。有機質繊

維は焼成時に焼失して、有機質繊維の種類・形態及び焼成条件（温度、雰囲気）に応じた所定の多孔質を形成する。

【0032】第14の好適な手段は、セラミック原料と無機質繊維を主成分とする原料から焼成されることを特徴とする第1～13のいずれかの手段に記載のハニカム状セラミック構造体である（請求項14）。

【0033】第15の好適な手段は、ハニカム状セラミック構造体の外周面が金属からなるシート状体あるいは管状体で包まれていることを特徴とする第1～14のいずれかの手段に記載のハニカム状セラミック構造体である（請求項15）。シート状体あるいは管状体とは、例えばメッキ等により形成されるマイクロメートル以下の厚さの薄膜（シート状体）から、例えば金属板をハニカム状セラミック構造体に円筒形に巻くことにより数センチオーダの厚さに形成されるシート状体あるいは管状体までを含む。さらに、金属性の管状体（筒状体）にハニカム状セラミック構造体を嵌装、収容する場合を含む。また、金属からなる管状体がハニカム構造であってもよい。膜あるいは管状体をなす金属材料としては、ステンレス等の耐熱、耐食性のある材料が好ましい。

【0034】

【作用】本発明のハニカム状セラミック構造体は、複数のハニカム状セラミックモジュールからなることを、第1の特徴とする。セラミックは、高硬度、高融点等の優れた特徴を有するが、一方で脆性材料であり、特に熱衝撃（急激な温度変化や熱勾配）がある場合には、特殊な材質、製造方法でなければセラミックを使用することは困難であった。

【0035】例えば、自動車の排ガス用触媒担体には、結晶の特定方向に非常に熱膨張係数の小さいコーディエライトを押出成形に結晶方向を一方向に配向させて製品化している。

【0036】しかし、このような触媒担体でも、排ガス入口と出口との温度差による熱衝撃等の問題により担体の大型化、セル壁の薄肉化（セル度の向上）には限度があり、十分な機械的強度を得ることができなかった。また、製造工程（押出成形等）の観点からも、大型化（特に、セル軸方向に長大な構造）すれば成形材料の流動性や結晶配向性が悪くなり、さらに、セル厚の薄肉化（セル度の向上）も成形材料の流動性の悪化や脱型時のセル枠の破壊変形等の原因となり実用化が困難であった。

【0037】さらに、押出成形機等の設備に掛かる初期投資が極めて大きい。

【0038】しかし、触媒効率及び性能を上げるためには、触媒担体の大型化、あるいはセル厚の薄肉化によって担体の表面積を広げることが必要となってくる。まして、近年公害防止のために自動車の排ガス規制は一層厳しくなり、平成2、4年には夫々小型、中型のディーゼル車の窒素酸化物の規制強化、また平成6、7年には夫

タディーゼル重量車、中量・重量ガソリントラック・バスについて窒素酸化物の規制強化が行なわれる。これらの車種は、いずれも大排気量であり、このような規制をクリアするには、優れた触媒担体の開発が急務となっている。

【0039】本発明のハニカム状セラミック構造体は、大型化、セル厚の薄肉化が可能であり、上記の排ガス規制強化に対応して公害防止に貢献するに大なる自動車用触媒担体として最適なものである。

【0040】即ち、開孔セルの軸方向に積層して所定厚みの前記ハニカム状セラミックモジュールから構成されていることによって、熱衝撃を吸収する構造を有するハニカム状セラミック構造体である。

【0041】構造体が一体ではなく、複数のモジュールからできていることによって、各モジュールのセル軸方向距離が短くなり、各モジュールにおいて排ガス流れ方向に対しての流入口から流出口間の温度差が減少するので、個々のモジュールの熱衝撃は減少する。また、開孔セル半径方向（断面方向）の熱衝撃も減少する。

【0042】このような、開孔セルの横断方向の長径が大きくかつ開孔セルの軸方向に薄いモジュールからなるハニカム状セラミック構造体は、従来のような一体に形成され同外形の（開孔セルの横断方向の長径が大きくかつ開孔セルの軸方向に厚い）構造体と比べて、各モジュール当たりの温度差（熱衝撃度）が小さく、熱衝撃による歪によって割れる可能性が殆どない。

【0043】また、長径が大きくかつ厚い構造体を一体で成形、焼結することは、成形時の構造保持力の小ささ、及び焼結時の収縮歪等により割れ、ひび等の成形・焼結不良が発生するため、歩留まりが低下し実用化ができなかった。

【0044】しかし、本発明のモジュールからなる構造体は、使用目的・用途に応じて任意の大きさに製造可能であり（特にセル軸方向の厚さが任意に選択可能）、上記のような成形又は焼結時の製造欠陥が発生せず及び使用時の熱衝撃に強いという作用を示す構造体である。

【0045】特に、大径、全体として分厚い構造体の場合に、モジュール構造体を用いれば上記製造欠陥が発生せず及び使用時の熱衝撃に強いという作用が有効である。

【0046】典型的には大略板状ないしディスク状とするが、本発明のハニカム状セラミック構造体を形成するモジュールは、好ましくはハニカム状セラミックモジュールの開孔セルの横断方向の長径 $L$ が10cm以上、又は開孔セルの軸方向の厚み $T$ が0.3~1cm、又は厚み/長径比の $T/L$ が0.5以下であるハニカム状セラミック構造体である。このようなモジュールからなる構造体は、上記のような成形又は焼結時の製造欠陥が発生せず及び使用時の熱衝撃に強いという作用を示す。

【0047】また、構造体をなすモジュールの好ましい

形態の1つは、ハニカム状セラミックモジュールの開孔セルの横断方向の長径 $L$ が10cm以上、開孔セルの軸方向の厚み $T$ が1mm以上、厚み/長径比の $T/L$ が0.5以下であるハニカム状セラミック構造体である。

【0048】さらに、構造体をなすモジュールのより好ましい形態の1つは、ハニカム状セラミックモジュールの厚み/長径比の $T/L$ が1/10以下、さらに好ましくは $T/L$ が1/50~1/100以下であるハニカム状セラミック構造体である。

【0049】このような相対的に薄肉のモジュールを多数積層することによって、従来成形・焼成不良等により実現できなかった大きさの構造体を形成することができる。また、異種、多種の機能・形態を備えるモジュールを多数積層して、1つの構造体中で様々な機能を発揮させることができる。

【0050】また、本発明では、モジュール間の接合部分で熱膨張を吸収することができる。即ち、一つにはモジュール間の接合面に緩衝材を設けてモジュールを接合することができる。

【0051】二つには、複数のモジュールからなる構造体において、モジュール間又は/及び構造体の両端に緩衝材を配設し、例えば自動車排ガス用触媒担体の場合にはエンジンのエグゾーストマニホールドから排ガス出口管間のエグゾーストパイプに製缶する。

【0052】このように、モジュールからなる構造体は、熱衝撃の吸収度が非常に大きいので、従来は熱膨張の極めて小さいコーディエライトの母体に表面積の大きいアルミナをコーティングしていたが、母体自体にアルミナ等の比較的熱膨張係数（ $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ）の大きい素材でも使用することが本発明により可能となった。アルミナは強度が高いという利点もあり、このように、種々の優れた特性をもつセラミック原料のハニカム状セラミック構造体への適用可能性を、本発明によって広げることができる。

【0053】また、各モジュールはセルが軸方向に貫通（連通）するように積層される。この貫通したセルの連通路は、直線的又は/及び孔を画成するセル壁が連続的である必要はない。曲線状ないしラセン状、階段状、又はジグザク状に形成される構造、あるいは流体の分割・再合流、その繰返しを行うような構造は、通気時のガスとの接触する機会を多くすることができて好ましく、またセル壁が断続的でもセルを通過する流体が略ラセン状流となり、流体の圧力損失が少なくなるような構造も好ましく、これらが自由に選択できることが本発明の構造体のモジュール化の大きな利点である。

【0054】本発明によれば、各モジュールを軸中心に少しずつ回転させて（角度を変えて）、あるいは互い違いに接合させることによって、ラセン状の連通路を簡単に形成できる。

【0055】また、セル肉幅を少しずつ変化させること

10

20

30

40

50

により、又は同一セル断面形状のモジュールでも、このモジュール同士をずらして複数結合させることによって、階段状の連通孔が形成できる。

【0056】さらに、モジュール化の利点として、軸方向に各モジュール毎に異なる機能を与えることができる。例えば、微粒子吸着、HC、CO、NO<sub>x</sub>等用に最適の触媒を担持する各モジュールを組み合わせることができる。従来は、一体型であるので、セル内部に、成形後に異なったコーティング層を設けることは困難であり、またセル断面方向に機能の異なるセル管を結束する構造も考えられるが、この構造では、各セルは軸方向に対して1種類の目的物にしか作用（吸収、吸着）しないので、大変性能が劣ってしまう。

【0057】これによって、例えば交換時にも特に詰まり易い微粒子吸着用のモジュールだけを交換することができる。

【0058】本発明のハニカム状セラミック構造体は、上述の特徴により、自動車排ガス用触媒担体をして、ガソリンエンジンに止まらず、ディーゼルエンジン用、しかも大型エンジン用にも用いることができる。さらに、自動車排ガス用触媒担体以外の代表的用途には、各種化学反応における触媒担体、バイオリアクタ、工場や発電所等の排ガス処理装置、浄水器、排水浄化装置等があるが、本発明のハニカム状セラミック構造体の用途はこれらに限定されない。

【0059】

【実施例】

<実施例1>図1に基づいて、本発明のハニカム状セラミック構造体1の構造の一実施例の概略を説明する。 \*

コーディエライト素地の組成（重量割合）と焼成温度

カオリン	滑石	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HgCO <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub>	PbSiO <sub>3</sub>	焼成温度 (℃)	吸水率 (%)
75.0	25.0			10.0	10.0	1,288	0.2
72.3	21.9		5.4			1,343	2.2
67.9	14.7		17.4			1,288	13.4
41.0	44.0	15.0				1,316	9.1
41.0	44.0	15.0		10.0		1,288	1.5
41.0	44.0	15.0			10.0	1,288	0.0

【0065】続いて、表2に、セラミック原料とバインダの種類と重量割合の関係の一例を示す。なお、これらの原料等は他の製造方法においても用いられる。

\* (a) は、ハニカム状セラミック構造体1の斜視透過図であり、(b) はディスク状のハニカム状セラミックモジュールの斜視透過図、(c) は(a)のc-c'方向の断面図であり開孔セル3及びセル壁4を特に示す。

【0060】即ち、セル壁4に仕切られ多数の開孔セル3がある（図1(c)）。このような断面形状の開孔セル3を有するハニカム状セラミックモジュール2（図1(b)）が複数（図では5個）積層されている（図1(a)）。また、各モジュール2の開孔セル3が連通するように積層されている。

【0061】<実施例2>本発明のハニカム状セラミックモジュール2の製造方法を幾つか説明する。但し、本発明のモジュールは本実施例記載の製造方法に限られるものではない。

【0062】一つは、押出成形である。セラミック粉末とバインダを加えて混練したもの（坏土）を、開孔セルの断面形状に対応する成形用ダイスを通して押し出してハニカム状成形体を得る方法である。成形用ダイスは、坏土を送入する円筒状の送入部と成形体（セル）部を形成するマトリックス状のスリットからなっている。従来の自動車排ガス用触媒担体はこの押出法によってコーディエライトを結晶配向させて製造されている（図示は略す）。

【0063】表1に、コーディエライト素地の組成（重量割合）と焼成温度の関係の一例を示す。なお、これらの原料等は他の製造方法においても用いられる。

【0064】

【表1】

【0066】

【表2】



セラミック原料	バインダ	その他
コーディエライト80、 アバタイト80、 アルミナ80	未加硫天然ゴム 10 未加硫ステレンゴム 10	
コーディエライト 80～95 アバタイト80、 アルミナ80	有機質繊維 5～20	
コーディエライト アバタイト アルミナ (組成は右記各組成部)	ネリタリル系樹脂 1～10、小麦粉 5～40、 ペクチン 0.3～10、ヒオポリー 0.1～5、 キシリトール+D-カストビ-ンガム 0.2～10 メチルセルロース 0.1～10、カルボキシメチルセルロース 0.1～ 10、グアーガム 0.1～10、その他寒天、カ ラーギナン、カゼイン、豆乳蛋白等	

【0067】これらの、セラミック原料に置換若しくは混合してワラストナイトを使用すれば、機械的強度、耐衝撃強度を増大させることができ好ましく、より好ましくは5～60wt%のワラストナイトである。

【0068】二つは、カレンダーリング(コルゲート)法である。成形助剤によって可塑性を調整した坯土をコルゲート加工又はエンボス加工によって、波状または凹凸シートして、単独で又は平板状シートを巻す(簾)にして、同心円状に巻き上げることによりハニカム構造を形成するものである(図示は略す)。

【0069】三つは、図2(a)の模式工程図で示するようなパイプ結束法である。押出成形により筒状体22とするか、又は可撓性を有するセラミック素材シートを筒状体22に丸め、この筒状体を複数結合して平板状のセラミック素材シート24で包込み、開孔セル断面で切断して焼成し、ハニカム状セラミックモジュール2を形成するものである。なお、前記切断なしでそのままハニカム状セラミックモジュール2の構造を得ることができる。

【0070】四つは、図2(b)の模式工程図に示するようなセラミック素材穴開きシート30の積層工程を含む。即ち、坯土を原料とするバルク材(板状体)ないし素材シートにプレス等により多数の穴を開けて、開孔セルを有するハニカム構造を得る方法である。穴開けは、レーザ加工によってもよい。なお、比較的厚いシート状体(ブロック体、板状体)に一度で穴開けをすることもできるし、比較的薄いシート状体(セラミック紙等)に穴開けをするか、あるいは、予め穴の開いたシート状体を抄紙等により製造して、それらの穴開きシートを積層して、焼成することでハニカム状の構造体を得ることが

できる。

【0071】特に、好適な製造方法として、セラミック原料と有機質繊維からなる混合物(坯土等)からセラミック素材シートを作り、それを材料としてハニカム構造体を製造する方法がある。

【0072】例えば、図2(c)に示するようなロール法その他、通常の湿式抄紙法、ドクターブレード法、又はプレス法により、セラミックを含む坯土又はセラミック及びバインダを含む混合物のシート状化ができる。

30 【0073】図2(c)に示するようなロール法においては、セラミックとバインダの混合体20及び有機質シート21を、加圧ロール25により圧縮してシート状化し、さらに加熱ロール26で乾燥成形して、セラミック素材シート24を製造できる。

【0074】また、湿式又は乾式プレスにより有機質繊維とセラミック原料の混合物をバルク化して、分厚いシート状体(ブロック状体)としてプレス型抜きを行ない開孔セルを有するハニカム構造を得ることもできる(図示は略す)。

40 【0075】このような方法で得られたセラミック素材シートは、可撓性、形態保持力に優れており、本発明のハニカム状セラミックモジュールの1つの製造方法の例である。上記4つの方法で使用される原料として適したセラミックシートである。

【0076】表3に、セラミック原料と有機質繊維の種類、重量比の一例を示す。なお、アルミナを含有すれば特に高強度の構造体が製造できる。これらは、種々のセラミック素材シート及びセラミック構造体の製造原料となる。

50 【0077】

【表3】

ハニカム状セラミック構造体の原料

強度／	セラミック原料（坯土） セラミック成分中の重量比				有機質繊維 （バルブ質） 重量比
	アルミナ	珪石	長石	粘土類	マニラ麻、古紙
高強度	30	0	30	40	坯土9.5に対し 0.5
	15～45	0	5～	40～50	坯土9.5に対し 0.5
一般 強度	0	30	30	40	坯土9に対し 0.5～2
その他	コーディエライト、チタン酸アルミ、ムライト、ステアタイト、リチア系低熱膨張磁器、陶磁器坯土、モルデナイト等のゼオライト鉱物、アパタイト、フラストナイト及びその他のケイ酸カルシウムあるいはケイ酸マグネシウム				坯土9に対し 0.5～2

【0078】ここで、表2の場合と同様に、表3において、これらのセラミック原料に置換若しくは混合してワラストナイトを使用すれば、機械的強度、耐衝撃強度を増大させることができ好ましく、より好ましくは5～60wt%のワラストナイトである。

【0079】有機質繊維とセラミック原料から製造されるハニカム構造体は、焼成前のハニカム構造を形成する際に、有機質繊維のセラミック粒子（粉末）に対する担持力により可撓性及び形態保持力に優れており複雑なセル形状を有するハニカム構造体の製造に特に適している。

【0080】また、焼成後に有機質繊維が焼失してセラミック質の母体が多孔質となり、表面積が増大して特に

触媒担体として好ましい。

【0081】なお、以上の方法で製造されたハニカム状セラミック構造体は焼成されて、多孔質な焼結体となる。焼成温度は、材質、用途によって異なる。例えば、コーディエライトの場合の種々の焼成条件は、表1に既に示した通りである。

【0082】表4に以上のハニカム状セラミックモジュール（構造体）に係る製造方法の使用原料となるセラミック原料及びバインダ（有機質繊維を含む）の一例を示す。

【0083】

【表4】

セラミック原料（坯土）	バインダ
滑石、珪目粘土、カオリン、 アルミナ、珪石、長石、粘土、 解膠剤（水ガラス等） アバタイト、コーディエライト 、チタン酸アルミ、リチア系低 熱膨張磁器あるいは陶器坯土、 ムライト、ステアタイト、モル デナイト等のゼオライト、ワラ ストナイト、パイロフェライト	有機質繊維（パルプ質）： （天然）マニラ麻、黄麻、木綿、 絹、パルプ （人工） ナイロン、ビニロン、ポリエ ステル、人絹、アクリル 古紙、不織布  その他：天然ゴム、スチレンゴ ム、ポリビニルアルコール
金属粉末、 $h-BN$	

【0084】表5に、ニューセラミック原料の一例を示す。このニューセラミックも本発明に係るモジュール（構造体）の材料となりうる。また、上記セラミック素材シートの原料の一部として有機質繊維を使用した、無機質繊維も本発明の構造体の原料となり、無機質繊維のみあるいは有機質繊維と混合して原料として用いること\*

ニューセラミック

\*とができる。特に、無機質繊維（セラミック繊維）を用いれば、これは焼成時に焼失しないのでモジュール（構造体）の靱性強化になり好ましい。

【0085】

【表5】

坯土	繊維
酸化物系：アルミナ、コーゾライト、ジルコニア、マグネシア、ケイ酸塩、アバタイト 非酸化物系：炭素、炭化ケイ素、窒化アルミ、窒化チタン、窒化珪素、 $h-BN$	ジルコニア繊維、チタン酸カリウム繊維、炭素繊維、アルミナシリケート繊維、シリカ・アルミナ・ジルコニア繊維、ガラス長繊維、ガラス短繊維、アルミナ繊維、ムライト繊維、ワラストナイト繊維、ケイ酸カルシウム繊維
金属粉末	ウイスカ： $Al-SiC$ ： $Si_3N_4-SiC$ ： $Al_2O_3-SiC$ ： $ZrO_2-SiC$
上記の他の金属酸化物及び／又は金属窒化物	

【0086】なお、表4及び表5に例示したセラミック素材シートの原料（坯土、バインダ（有機質繊維等））といわゆるニューセラミック原料（坯土、セラミック繊維等）は、目的・用途に応じて種々の組成で調整される。

【0087】さらに、焼成前にセラミック成分を含む泥漿でハニカム状セラミックモジュール（構造体）を被覆（吹き付け、塗布、浸漬等）してもよい。これによって気孔率、比表面積を調整できる。また、焼成後に上記泥漿で被覆してさらに焼成してもよく、比較的強度が増す。特に、アルミナ成分を含む泥漿で被覆、焼成すれば、高強度になる。

【0088】＜実施例3＞ハニカム状セラミックモジュール2を、その開孔セル3が連通するように複数積層してハニカム状セラミック構造体1を製造する方法について説明する。なお、本実施例においては、モジュール2の形状は断面が円形のディスク状体（板状体）である。だが、これに限られない。断面形状は、四角形、五角形、六角形等の多角形、楕円、半円、扇型のような略円形、また不定形等がある。

【0089】モジュール間の接合の仕方については、色々考えられる。一つには機械的アセンブリ（外筒内に嵌装し、必要に応じて弾性材を介して熱膨張、振動を吸収する。

【0090】二つは、モジュール2の外周部を各モジュール毎に溶着する、あるいは一部分のみを外筒に溶着して、溶着されないモジュール2は他の口付けされたモジュールまたは外筒によって挟持又は嵌装される。

【0091】三つは、各モジュールのセル枠4のセル開孔部の面に、焼結助剤である酸化ケイ素、酸化イットリウム、酸化チタン等のペーストを塗布して、両モジュールが接合される。

【0092】また、接合部材として、モジュール間に熱応力吸収インサート材を挟むことも好ましい。例えば、 $\text{Fe-Ni-Cr}$ 、コパール等である。

【0093】四つは、連通している開孔セル3の少なくとも一つに、各モジュールを貫通して保持するような棒状体（筒状体）を差し込む方法である。

【0094】五つは、各モジュールに互いに嵌合するようなぼぞを設けて機械的に接合する方法である。モジュールの焼結前（可塑性を有する）の段階で、このようなぼぞは容易に設けることができる。なお、補助材として上記の接合部材を併用してもよい。

【0095】なお、図1では、同じ長さ（開孔セルの軸方向）、同径、同開孔セルのモジュール2を積層しているが、異なる長さ、径、開孔セルのモジュールを積層してもよい。また、中空のドーナツ状のモジュールを積層してもよい。

【0096】＜実施例4＞連通する開孔セル3の3次元構造について説明する。図1では、同類のモジュール2を同軸、同角度で積層しているので、開孔セルは、開孔セルの軸方向に直線的（角柱状）に形成されている。

【0097】図3は、ハニカム状セラミック構造体1の斜視部分断面図であり、（a）は階段状（階段状開孔セル7）、（b）はラセン状（ラセン状開孔セル8）に形成された開孔セル3の3次元構造を示す。

【0098】なお（a）においては、図面の便宜上隣接モジュール内の段差を拡大して誇張しているが、セル壁が図示のとおり薄い場合には、別のモジュールの一つのセルは、隣接モジュールの複数のセルに導通することになる。

【0099】このように開孔セル3の3次元構造を略ラセン状（階段状7又はラセン状開孔セル8）に形成することができる。その方法は、ラセン状開孔セル8においては、同形状（外径、開孔セル形状）のハニカム状セラミックモジュール2を組み合わせる際に、中心は同軸上に少しづつ回転（正逆両方向）させる。従って、外径は合わさった状態で、内部の開孔セル3は回転しながらラセン状に連通していく。このため、構造体1全体の体積は変わらずに、表面積ないし通過流体の接触性を増して、例えば触媒担体の場合には、一定体積の通過流体に対する反応効率が上昇する。流体がラセン回転すれば、それに伴って流れに乱れが生じ、セル内の通過流は平行直線流に比べセル壁への接触効率が増大する。

【0100】また、階段状ないし段違い角度ずれ配列の開孔セル7においては、開孔セル3が少しづつずれるようにモジュール2を積層して図3（a）のように階段状に連通する開孔セル7を形成することができる。

【0101】なお、この階段状の構造は横断面が四角形のハニカム状セラミックモジュール2に適した、表面積の増加方法である。ラセン状開孔セル8は、特に外形が円筒状のモジュール2において適している。

【0102】図4は、ハニカム状セラミック構造体1において、開孔セルの位相をずらして積層された板状のモジュール2のセル壁4を模式的に示し、（a）はセル開孔面の平面図であり、（b）は側面図であり矢印は流体の流れの一部を模式的に示している。1段目のセル壁4aは全て実線で示し、2段目のモジュールのセル壁4bは4aと立体的に交差する点（重なって見える点）で図示の都合上切れ目を入れてある。なお、P1、P2は夫々1段目、2段目の開孔セルピッチを示している。

【0103】図5は、ハニカム状セラミック構造体1のセル開孔面の平面図であり、開孔セル4の位相をずらして積層された円盤ディスク状のモジュールのセル壁の一部を示し、（a）は開孔セル断面形状が異なるモジュール、（b）は開孔セル断面形状が同一のモジュールを夫々積層したものである。1段目のセル壁4aは全て実線で示し、2段目のモジュールのセル壁4bは点線で示している。1段目と2段目の開孔セルピッチは半径方向、円周方向に夫々半ピッチずつずれている。なお、符号5は構造体（モジュール）外壁であり、符号6は構造体（モジュール）中芯である。中芯6によって断面方向での開孔セルを通過する流体の温度、成分の均一性が増すような構造である。

【0104】図4及び図5のハニカム状セラミック構造体1のように、縦横または半径・円周方向に夫々開孔セル半ピッチずつずらして積層すれば、1段目のモジュールで開孔セルの中心部を通過した流体が、2段目ではセル壁の格子点に接触して（3、4段目も同様）、流体のセル壁4との接触機会が増加し、しかも、図4（b）で明らかなように、各モジュール毎の流体通路の断面積は変わらないので流体の圧力損失は少ない。

【0105】このように、流体通路即ち連通する開孔セルを囲むセル壁が連続でなく断続的であっても、開孔セルを通過する流体を略ラセン状流とすることができる。

【0106】また、モジュール外周部と中心部を通過した流体の混合が起こり、温度、成分が均一になる。このような構造は、触媒担体等の化学反応装置、特に排ガス除去用触媒担体に適している。

【0107】また、図5（b）に示すような開孔セル断面形状が同一のモジュールを、前記断面の中心を軸として回転することで、同一のモジュールから略ラセン状の流体通路を形成することができる。但し、開孔セル軸方向のモジュール長さや材質等は異なってもよい。

【0108】ところで、セル壁（枠）4は、各モジュール毎（小部分毎）に製造されることによって、自重による破壊を受けにくい。また、焼結時にも熱膨張の不均一による破壊が生じにくい。例えば、押し出し成形でも、セル壁厚0.2mm（約0.1～0.3mmまで可能）、開孔セル角1.2mm□のように、セル壁を薄くでき、セル度を高めることができるので、開孔セル内の表面積は総計で増加する等の効果がある。

【0109】＜実施例5＞特に、ハニカム状セラミック構造体1を触媒担体として用いる場合には、比表面積及び触媒担持力の向上を図るために、開孔セル3内壁にアルミナコーティング（γ-アルミナ等）をすることがある。

【0110】アルミナコーティング層（オーバコート）は、泥漿被覆（浸漬、吹き付け等）後、所定温度で焼き付けて行われ、担持触媒の付着は、触媒層の形成ないし、アルミナ等のコーティング層自体に内包ないし吸着した形で可能である。一例として触媒層（貴金属、卑金\*

貴金属系触媒機能

\*属等）は、ハニカム状セラミック構造体1素地、又は好ましくは上記アルミナコーティング層上に、CVD、活性金属法、固相（又は液相）拡散接合によって形成される。

【0111】特に表面積が増加して化学反応効率が上昇するものとしては、ハニカム状セラミック構造体素地にγ-アルミナコーティング層を形成して、触媒10を担持させる。なお、触媒10は触媒の独立の層としてでなく、多孔質なアルミナコーティング層の粒子隙間に侵入してかつアルミナ層の表面層をなしていることが多い。

【0112】＜実施例6＞本実施例ではモジュール2毎に機能の異なる、触媒を担持させた、ハニカム状セラミック構造体1を説明する。

【0113】表6に、貴金属系触媒の種類、用途、及び担体の一例を示す。

【0114】

【表6】

種類	機能	担体
Pt-Rh系	三元触媒 NOX還元、CO酸化 HC酸化	アバタイト、ムライト、γ-アルミナ、モルデナイト等のゼオライト、コーディエライト、チタン酸アルミ
Pt-Pd系	CO酸化、HC酸化	アバタイト、ムライト、γ-アルミナ、モルデナイト等のゼオライト、コーディエライト、チタン酸アルミ
Ru系	NOX還元	アバタイト、ムライト、γ-アルミナ、モルデナイト等のゼオライト、コーディエライト、チタン酸アルミ

【0115】表7に、卑金属系触媒の種類、用途、及び担体の一例を示す。

【0116】  
【表7】

種類	機能	担体
Mn-Ce	NO還元  C除去	アバタイト、ムライト、 $\gamma$ アルミナ、モルデナイト等のゼオライト、コーディエライト、チタン酸アルミ
Mn 5%	脱臭	
Co 5% (Mn-Ce) -1~60%-Ca		アバタイト、ムライト、 $\gamma$ アルミナ、モルデナイト等のゼオライト、コーディエライト、チタン酸アルミ
La, Sr, Ca, Ce, Zn, Cu, Nd, Mn, Fe,	NOx還元	アバタイト、ムライト、 $\gamma$ アルミナ、モルデナイト等のゼオライト、コーディエライト、チタン酸アルミ
Cu <sub>2</sub> O (低温)	NOx還元	アバタイト、ムライト、 $\gamma$ アルミナ、モルデナイト等のゼオライト、コーディエライト、チタン酸アルミ

【0117】また多機能触媒として、希土類元素をR、遷移元素をT (Mn、Fe等)、及びアルカリ土類金属をD (Mg、Ca、Sr、Ba等)すると、 $R_{1-x}D_xT$ O<sub>3</sub>の組成を有する触媒も、高価な貴金属元素を使用せず好ましい。なお好ましくは $x=0.1\sim0.6$ の範囲であり、さらに好ましくは $x=0.5$ 付近である。

【0118】また、NOxを効果的に除去する触媒として、ゼオライト (例えばZSM型) にCu<sup>+</sup>をドープして焼成温度約800~1000°CでN<sub>2</sub>又はCO雰囲気中で焼成することによって得られるCu<sub>2</sub>O触媒を使用することも好ましい。但し、ZSM型ゼオライトは高価であるため、ゼオライトとしてはその他天然のモルデナイトを使用することも好ましい。

【0119】図6に上記のような機能の異なる触媒を担持させた一例として、特に、自動車排ガス用触媒担体として用いた場合 (特に、ディーゼル用) に好適な、バティキュレート (粒子状物質) フィルタ (PF) モジュール2a、発熱体モジュール2b、触媒担持モジュール2c等からなるハニカム状セラミック構造体1の分解図を示す。

【0120】モジュール2aは、粒子状物質フィルタであるモジュールである。材質は、アルミナ素地 ( $\gamma$ -アルミナ等)、ゼオライト (例えばテクトアルミノケイ酸塩) 等が好ましい素材であり、またコーディエライト素地でもよい。あるいはこれ等を混合し、両者の素地の長所を増加した混合素地でもよい。このモジュールでは特に、固体炭化物微粒子を吸着除去する。

【0121】モジュール2bは、発熱体モジュールであり、TiCあるいはB<sub>4</sub>C、SiC、MoSi<sub>2</sub>からなるハニカム状セラミック構造体である。また、高抵抗、高耐熱性の金属又は合金からなるハニカム状構造体でもよい。このモジュールは通電により発熱して始動後及び高負荷時の触媒性能確保を行ない、また前記モジュール2aで吸着された微粒子を焼成除去することもできる。なお、このモジュールをモリブデンを主成分とする金属モジュールとすることも好ましい。

【0122】モジュール2cは、酸化触媒担体であり、一例としてPt-Pd系触媒である。CO、HC等を酸化して、CO<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>Oとして無害化して除去する。

50 【0123】モジュール2dは、還元触媒担体であり、

一例としてMn-Ce系触媒である。NOを還元して、 $N_2$ として無害化する。また、これには一例としてRu系を用いてもよい。

【0124】モジュール2eは、三元触媒担体であり、一例としてPt-Rh系触媒である。CO、HC等を酸化して、 $CO_2$ 又は $H_2O$ とし、かつ $NO_x$ を還元して $N_2$ として無害化する。

【0125】モジュール2d、2eは必要に応じさらに上述又は他のモジュールとして用いる。上記の場合において、各モジュール2a、2b、及び2cは必要に応じ10 任意の数重ねて用いることは言うまでもない。また配列の順次についても必要に応じ変更できる。

【0126】なお、各モジュール2は担持する各触媒の作動温度や相対的な位置によって、配置場所を変えて設計できるので、全体として触媒効率は大幅に向上する。

【0127】また、炭化物微粒子の性状（重量、密度、比表面積）に応じて、セル開孔3形状、セル断面形状、セル径、さらにセラミック本体の多孔質度を変えることで、様々な形態の炭化物微粒子を残らず捕集することが20 できる。

【0128】＜実施例7＞図7に、本発明の一実施例である前記ハニカム状セラミックモジュール2の断面図を示し、開孔セル3の断面方向のモジュール長さLと開孔セル軸方向のモジュール厚みTを特に示す。

【0129】図示のように、比較的扁平な板状又はディスク状のモジュールが積層されてなることが、本発明の構造体にとり好ましい。なぜなら、特に開孔セル軸方向の厚さTが薄いため、この方向の温度差が小さく熱ひずみも小さくなっている。また、Tが薄厚のものは製造が容易であり、大径（L）のモジュール2を容易に製造30 することができる。具体的には、ハニカム状セラミックモジュールの開孔セルの横断方向の長径Lが10cm以上のものが製造できて、これを積層することによって、大型の構造体が製造できる。Lが10cm以上あれば、本発明のハニカム状セラミック構造体はディーゼル車のような大型の排ガス用触媒担体が必要な分野にも適している。

【0130】さらに、製造上の理由から開孔セルの軸方向の厚みTが1mm以上あるのが好ましく、セル壁4の割れ等が少なくなり歩留まりが向上する。

【0131】モジュールの厚み/長径比（ $T/L$ ）で表現すれば、 $T/L$ が0.5以下であることがさらに好ましく、そして、 $T/L$ が0.25以下であることが一層好ましい。このような $T/L$ の関係にあるモジュールを積層することで任意の大きさの構造体が、製造工程中（特にハニカム成形中、焼結中）の割れ、ひび等の欠陥が生じることなく得ることができ、使用中の熱衝撃もモジュール毎に衝撃を吸収することによって破壊を防止することができ、機械的衝撃もモジュール間で吸収することができ、あるいは衝撃（熱的・機械的）吸収層40

（材）をモジュール間に設けることもでき衝撃吸収能力はさらに向上する。なお、無機質繊維をモジュール（構造体）原料として混合することにより、熱衝撃はもちろん機械的強度、靱性及び耐衝撃強度が向上して好ましい。

【0132】そして、 $T/L$ が0.5以下、さらに0.25以下であることで熱的・機械的衝撃吸収能力は向上し、その上 $T/L$ が小さい程例えば構造体の開孔セル軸方向の長さが同じであれば多数のモジュールが積層できるので、モジュール毎に多くの異なる機能を担わせたり、傾斜機能を備えさせることができる。また、セル連通形状の設計自由度も増す。

【0133】＜実施例8＞本発明のハニカム状セラミック構造体を触媒担体として実際自動車のエンジン系に用いた場合の構成の一例を説明する。

【0134】排気ガス放出管とエンジンを連結する排気管（エグゾーストパイプ）に触媒担体としてハニカム状セラミック構造体が嵌装される。

【0135】また、自動車関係以外の用途としては、積層により容易に任意の大型製品が製作でき、耐熱衝撃性を有するので、発電用、船舶用ディーゼルエンジンガス触媒、化学プラントの触媒反応装置にも適している。また、バイオリアクタ等にも使用できる。さらに、各モジュールに異なる触媒機能を付与できるので、多段階反応装置（多段階触媒装置）にも適している。

【0136】＜実施例9＞

【0137】本発明のハニカム状構造体を金属材料と組み合わせるセラミック-金属複合構造体とすることができる。例えば、ハニカム状セラミック構造体の外周部（面）をステンレス製の金属板状体でくみ管状体として、強度や靱性を向上させることができる。また、メッキ等により金属を外周面に溶着させシート状体を形成することによっても、強度や靱性を向上させることができる。

【0138】また、ステンレス等の金属管（管状体、筒状体）にハニカム状セラミック構造体を収容する構造により強度や靱性を向上させることができる。あるいはセルを有するハニカム状金属構造体をハニカム状セラミック構造体の外周部（面）に設けてより衝撃吸収度を向上させる構造としてもよい。

【0139】

【発明の効果】本発明のハニカム状セラミック構造体は、複数のモジュールからできていることによって、モジュールの積層によって大型化が可能である（請求項1及び2）。また、各モジュール毎に焼結するので、薄肉なセル壁、複雑なセル形状が容易に実現できる。

【0140】また、各モジュールの開孔セル軸方向距離が短くなり、熱流や構造体両端で温度差がある場合には、モジュール毎には流入口から流出口間の温度差が減少するので、個々のモジュールの熱衝撃は減少して、構50

造体全体として熱衝撃に非常に強い構造が提供できる。  
また、モジュール間の接合部分で熱膨張を吸収することができる。

【0141】また、モジュール毎に製造することによって、ハニカム成形時及び焼成時に、成形不良、割れやひび等の欠陥発生が減少するような、即ち製造時の歩留まり向上が可能なハニカム状セラミック構造体が提供できる。

【0142】また、モジュール毎に交換可能であるので、あるモジュールが破損又は目詰まりしても容易に、そのモジュールだけ交換できる。

【0143】以上より、機械的応力や熱衝撃に強く、製造工程中の上記利点を有するので、前記ハニカム状セラミック構造体の開孔セルの断面方向の外径が10cm以上であるような大型のハニカム状セラミック構造体が得られる。その外径寸法は、押出成形方法以外の好ましい成形方法を用いることができ、特に有機繊維を含むシート状体から成形すれば30cm以上～50cm、場合によっては1m以上にも達するものも可能となる。また、開孔セルの軸方向の寸法は、事実上無限に長くできる（以上請求項1）。

【0144】モジュールの形態は、板状又はディスク状のように相対的に薄厚のものであることで、特に上記製造工程中の利点を有し、様々な形態、機能のモジュールを一つの構造体中に盛り込める（請求項2）。

【0145】具体的には、モジュールの厚み/長径比（ $T/L$ ）で表現すれば、 $L$ が10cm以上で $T/L$ が0.5以下であることで、任意の大きさの構造体が、製造工程中（特にハニカム成形中、焼結中）の割れ、ひび等の欠陥が生じることなく得ることができ、使用中の熱衝撃もモジュール毎に衝撃を吸収することによって破壊を防止することができ、機械的衝撃もモジュール間で吸収することができるし、あるいは衝撃（熱的・機械的）吸収層（材）をモジュール間に設けることもでき衝撃吸収能力はさらに向上する。その上 $T/L$ が小さい程例えば構造体の開孔セル軸方向の長さが同じであれば多数のモジュールが積層できるので、モジュール毎に多くの異なる機能を担わせたり、傾斜機能を備えさせることができる。また、セル連通形状の設計自由度も増す。このように、大径（ $L$ ）で任意の大きさ（ $T$ 方向）のハニカム状セラミック構造体が容易に得ることができるので、特に大型触媒担体としてディーゼル車、発電用、船舶用ディーゼルエンジンの排ガス用触媒担体として優れている（請求項3）。

【0146】モジュール毎に、異なるモジュール形状、例えば外径、長さ、開孔セルにおいては、セル度、セル壁厚、セル数、セルの立体構造（テーパ状等）、及び材質等変化させることができ、一つの構造体として異種の多彩な機能を発揮させることができる（請求項4）。

【0147】また、各モジュールはセルが軸方向に貫通

（連通）するように積層されていて、この貫通したセルの連通孔は、ジグザク状ないし曲線状（ラセン状、階段状）に形成することができる。これによって、例えば触媒装置の場合にセルを通過する流体とセル壁に担持されている触媒との接触性を増大させることができ、化学反応装置、例えば触媒担体として優れている（請求項5及び8）。

【0148】具体的には、開孔セルの横断面が円かつ同一なモジュールを同軸状に回転あるいは互い違いに積層して前記略ラセン状の連通孔を容易に形成でき、量産性が高い（請求項6）。

【0149】また、モジュール間の接合面に又は構造体両端に、衝撃吸収部材（緩衝材）を形成してモジュールを接合すれば、機械的応力（引張り、圧縮）及び熱応力に強いハニカム状セラミック構造体となる（請求項7）。

【0150】また、ハニカム構造を有するので比表面積が広く、熱衝撃にも強いモジュール構造を有するので、本発明の構造体は触媒反応装置として適している（請求項8）。

【0151】さらに、モジュール化の利点として、軸方向に各モジュール毎に異なる機能を与えることができる。例えば、微粒子吸着、HC、CO、NO<sub>x</sub>等用に最適の触媒を担持する各モジュールを組み合わせることができて、一つの構造体で複合機能を発揮させることができる。このような構成は、熱衝撃及び機械的応力並びに種類の異なる触媒作用を要求される自動車排ガス用触媒担体として、非常に優れている（請求項9、10及び11）。

【0152】さらに、セラミック質からなるモジュールを組み合わせることによって、異なる機能、例えば排塵装置とする場合に、モジュールによって吸着する粒子径、密度等を可変できるし、特に構造体両端などに高強度のセラミック質からなるモジュールを用いることができ、開孔セルの軸方向に傾斜機能を有する構造体とすることができる（請求項12）。

【0153】また、有機質繊維を原料として焼成し構造体を焼結することによって、焼結時に有機質繊維は焼失することにより、セラミック質が有するオングストロームオーダーの微細孔より大きい、マイクロメートルオーダーの孔を有する多孔質体からなる焼結体が製造できて、表面積が広くなり、自動車の排ガス浄化装置に適し、さらにディーゼル機関等の高負荷にも耐えうる。また例えば化学反応装置においても、反応面積を広げることができて、反応効率が向上する（請求項13）。

【0154】セラミック原料と無機質繊維を主成分とする原料から焼成されるハニカム状セラミック構造体は、焼成後にも無機質繊維分が焼失せず、繊維質によるセラミック質の担持力が強いので、構造体の強度や靱性が向上する（請求項14）。



【0155】ハニカム状セラミック構造体の外周面が金属からなるシート状体あるいは管状体で包まれているハニカム状セラミック構造体は、強度や靱性を向上させることができる（請求項15）。

【0156】自動車排ガス用触媒担体以外の用途は、化学反応・分解用触媒担体の他、バイオリアクタ、浄水器、排水浄化装置、工場や発電所及び船舶等の排ガス処理装置等があるがこれらに限定されずさらに広い用途がある。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の実施例のハニカム状セラミック構造体1であり、(a)は、ハニカム状セラミック構造体1の斜視透過図、(b)はハニカム状セラミックモジュールの斜視透過図、(c)は(a)のc-c'方向の断面図である開孔セル3を特に示す。

【図2】図2はハニカム状セラミック構造体及びその原料となるセラミック素材シートの製造方法を示し、

(a)は、パイプ結束法によるハニカム状セラミック構造体の製造方法、(b)は、プレス型抜き法等によるハニカム状セラミック構造体の製造方法、(c)は、ロール成形法によるセラミック素材シートの製造方法である。

【図3】図3は、ハニカム状セラミック構造体1の斜視部分断面図であり、(a)は、階段状に形成された開孔セル3の3次元構造を示し、(b)は、ラセン状に形成された開孔セル3の3次元構造を示す。

【図4】図4は、ハニカム状セラミック構造体1において、開孔セルの位相をずらして積層された板状のモジュール2

\*ール2のセル壁4を模式的に示し、(a)はセル開孔面の平面図であり、(b)は側面図であり矢印は流体の流れの一部を模式的に示している。

【図5】図5は、ハニカム状セラミック構造体1のセル開孔面の平面図であり、開孔セル4の位相をずらして積層された円盤ディスク状のモジュールのセル壁の一部を示し、(a)は開孔セル断面形状が異なるモジュール、(b)は開孔セル断面形状が同一のモジュールを夫々積層したものである。1段目のセル壁4aは全て実開孔セル4の位相をずらして積層された円盤ディスク状のモジュールのセル壁の一部を示す。1段目のセル壁4aは全て実線で示し、2段目のモジュールのセル壁4bは点線で示している。

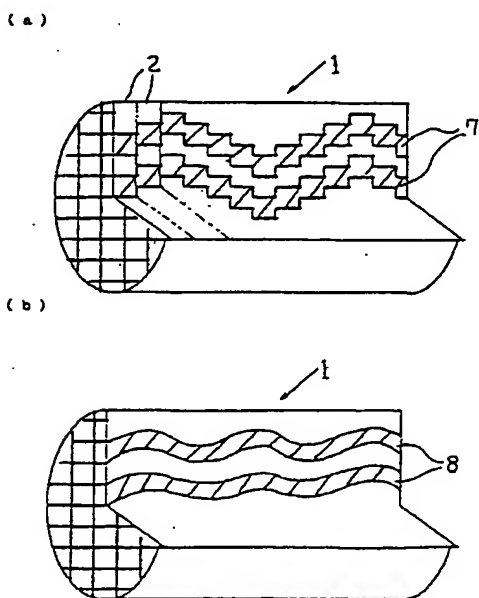
【図6】図6に、本発明の一実施例であるハニカム状セラミックモジュール2に機能の異なる触媒を担持させた積層した一例として、パティキュレート（粒子状物質）フィルタ（PF）モジュール2a、発熱体モジュール2b、触媒担持モジュール2c、2d、及び2e、からなるハニカム状セラミック構造体1の分解図を示す。

【図7】図7に、本発明の一実施例である前記ハニカム状セラミックモジュール2の断面図を示し、開孔セル3の断面方向のモジュール長さLと開孔セル軸方向のモジュール厚みTを特に示す。

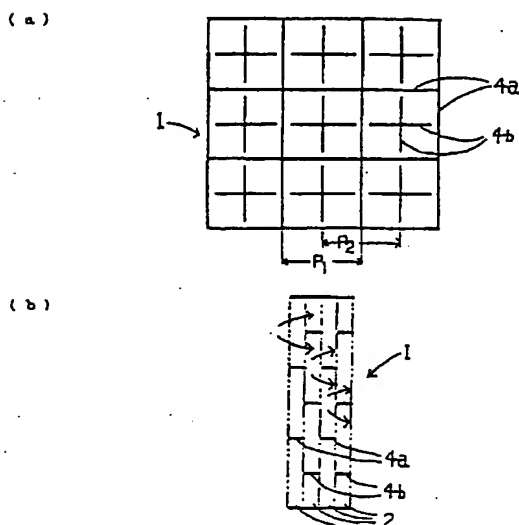
#### 【符号の説明】

- 1 ハニカム状セラミック構造体
- 2 ハニカム状セラミックモジュール
- 3 開孔セル
- 4 セル壁（セル枠）

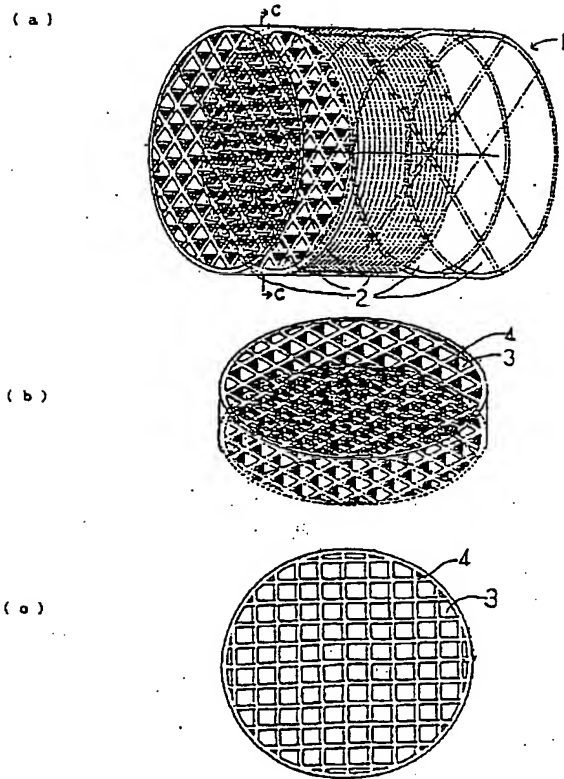
【図3】



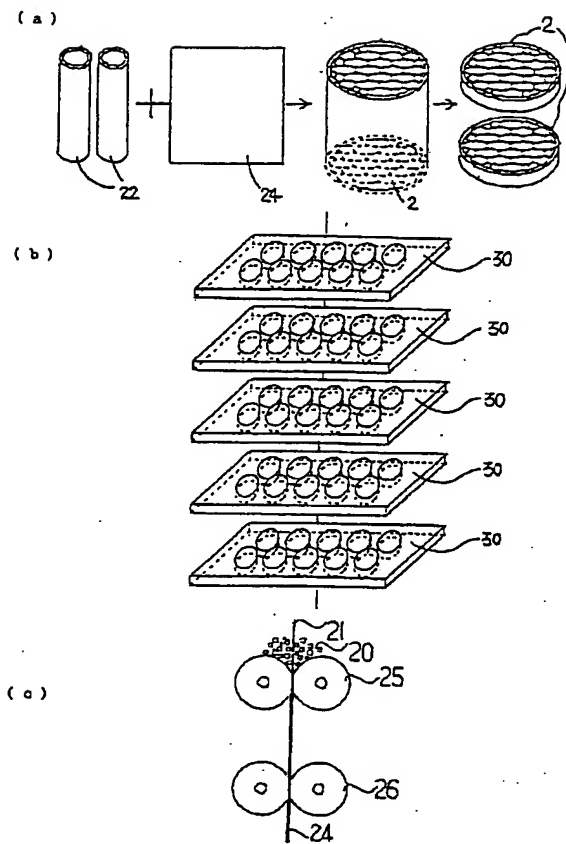
【図4】



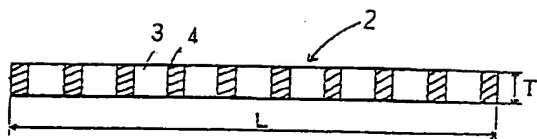
【図1】



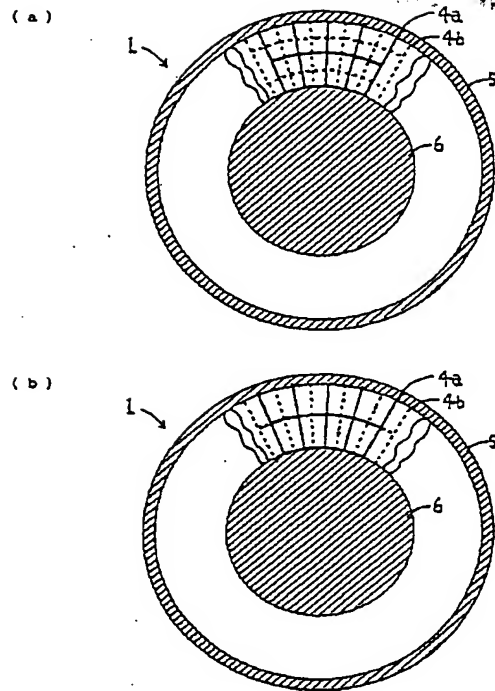
【図2】



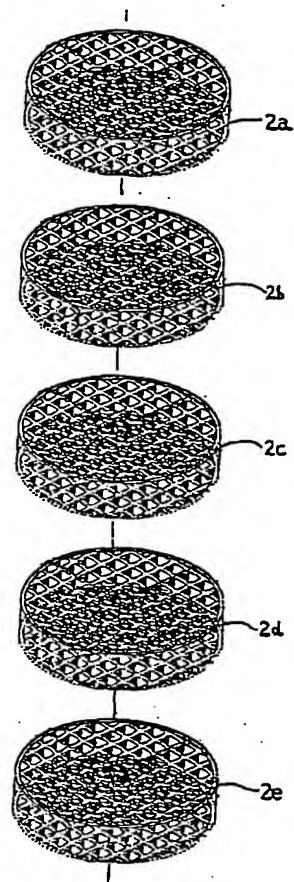
【図7】



【図5】



【図6】



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**